

REMOÇÃO DE ÍONS Zn^{2+} , Cd^{2+} E Pb^{2+} DE SOLUÇÕES AQUOSAS USANDO COMPÓSITO MAGNÉTICO DE ZEÓLITA DE CINZAS DE CARVÃO

Denise Alves Fungaro*, Mitiko Yamaura e José Eduardo Alves Graciano

Centro de Química e Meio Ambiente, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Av. Prof. Lineu Prestes, 2242, 05508-000 São Paulo – SP, Brasil

Recebido em 20/8/09; aceito em 1/2/10; publicado na web em 3/5/10

REMOVAL OF Zn^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} IONS FROM AQUEOUS SOLUTIONS BY MAGNETIC COMPOSITE OF ZEOLITE FROM COAL ASHES. For this study, magnetic composite of zeolite-magnetite was prepared by mixing magnetite nanoparticles suspension with synthetic zeolite. The nanoparticles in suspension were synthesized by precipitating iron ions in a NaOH solution. The zeolite was synthesized from coal fly ash by alkaline hydrothermal treatment. The magnetic composite was characterized by XDR, SEM, magnetization measurements, IR, and BET surface area. Batch tests were carried out to investigate the adsorption of metal ions of Zn^{2+} , Cd^{2+} and Pb^{2+} from aqueous solution onto magnetic composite. Adsorption isotherms were analyzed using Freundlich and Langmuir equations. The adsorption equilibrium data fitted well to the Langmuir equation with maximum adsorption capacities in the range of 28.5-127 mg g⁻¹.

Keywords: coal fly ash; zeolite; magnetic composite.

INTRODUÇÃO

O tratamento de efluentes e meios líquidos contaminados utilizando-se compósitos magnéticos adsorventes é uma tecnologia simples e de baixo custo que começou a ser empregada mais intensivamente na década de 90.¹⁻³ Os adsorventes magnéticos combinam duas técnicas de separação, uma por adsorção e a outra magnética, em um único processo simples e compacto.^{4,5}

Os adsorventes magnéticos possuem sítios ativos com afinidade pelos adsorbatos e propriedades magnéticas, devido à incorporação de nanopartículas magnéticas na sua composição. Portanto, eles removem os poluentes por processo de adsorção, posteriormente são aglomerados e atraídos por um ímã e retirados do meio líquido, dispensando o uso de filtração ou de centrifugação normalmente utilizadas na separação sólido-líquido. Devido ao fenômeno superparamagnético, uma característica intrínseca de nanopartículas magnéticas, os adsorventes magnéticos não retêm a magnetização, de forma que com a retirada do campo magnético as partículas dos adsorventes se desaglomeram e podem ser ressuspensas em outro meio líquido, possibilitando a reutilização após a desorção dos contaminantes.^{6,7}

A literatura recente cita vários exemplos de compósitos magnéticos, tais como o carbono ativado-óxido de ferro para remoção de compostos orgânicos voláteis;⁸ compósitos baseados em zeólitas comerciais^{5,9} e argila-óxido de ferro para a remoção de íons metálicos,¹⁰ vermiculita coberta por polímero-ferro para adsorção de óleo,¹¹ montmorilonita-óxidos de ferro e de cobre para remoção de ácidos húmicos,¹² hidrotalcita-óxido de ferro para remoção de ânions,¹³ nióbia-óxido de ferro para adsorção do corante vermelho drimaren.¹⁴

Os adsorventes magnéticos preparados a partir de resíduos industriais e agrícolas poderão ser uma opção de baixo custo no tratamento de águas residuárias.^{15,16} Neste caso, aplicam-se os princípios do desenvolvimento sustentável ao retirar resíduos do meio ambiente dando-lhes um destino nobre.

Estudos demonstraram que as cinzas de carvão provenientes da região sul do Brasil continham altos teores dos elementos As, U, Mo, Hg, Pb e Cd, que foram facilmente lixiviados pela água.¹⁷ Estima-se que cerca de 4 milhões de toneladas de cinzas de carvão foram

produzidas no país em 2005 e este número tende a aumentar devido à demanda de energia elétrica pela sociedade.¹⁸

Devido aos impactos ambientais decorrentes da disposição destes resíduos no meio ambiente, pesquisas têm sido desenvolvidas no sentido da transformação das cinzas de carvão em um produto de alto valor agregado.¹⁹ Entre estas pesquisas destaca-se a síntese de zeólitas a partir de cinzas de carvão.^{20,21} Embora o potencial de aplicação do produto sintetizado possa consumir somente uma porção pequena das cinzas de carvão geradas em usinas termelétricas, os produtos finais obtidos alcançam relativamente um maior valor agregado do que aquele de uso comum na construção civil.¹⁹

Uma das principais aplicações da zeólita de cinzas de carvão tem sido na remoção de íons metálicos e do íon amônio em água devido a sua alta capacidade de troca catiônica^{20,21} e, mais recentemente, no tratamento de efluentes contaminados com corantes.^{22,23}

O objetivo do presente trabalho foi avaliar a utilização de material magnético zeolítico na remoção de íons metálicos em água. A preparação do material zeolítico compreendeu a mistura da suspensão de magnetita com zeólita de cinzas de carvão.

PARTE EXPERIMENTAL

Reagentes e equipamentos

Todos os reagentes são de grau analítico. As soluções padrão dos íons metálicos (Cd^{2+} , Zn^{2+} e Pb^{2+}) foram preparadas a partir dos sais p.a. com água deionizada pelo sistema Millipore Milli-Q. Agitador mecânico com temperatura controlada (Ética – mod. 430), centrífuga (Solumix) e material para titulação complexiométrica com EDTA foram utilizados.

Síntese da zeólita de cinzas de carvão

A zeólita foi preparada a partir de cinzas leves de carvão coletadas no filtro manga da Usina Termelétrica de Figueira, localizada no Paraná. Vinte gramas das cinzas misturadas com 160 mL de NaOH 3,5 mol L⁻¹ foram aquecidas a 100 °C em estufa, por 24 h. A suspensão foi filtrada e o sólido foi lavado repetidamente com água deionizada até o filtrado apresentar pH ~11. O sólido foi seco em estufa a 100 °C por 8 h. A zeólita sintética foi denominada ZC.

*e-mail: dfungaro@ipen.br

Síntese de nanopartículas de magnetita e compósito magnético

As nanopartículas de magnetita foram preparadas usando-se o método da precipitação simultânea de íons de Fe^{2+} e Fe^{3+} . A solução contendo $0,25 \text{ mol L}^{-1}$ de sal ferroso e $0,50 \text{ mol L}^{-1}$ de sal férrico foi aquecida em torno de 50°C até a completa dissolução dos sais. Após esfriamento até a temperatura ambiente, uma solução de $\text{NaOH } 5 \text{ mol L}^{-1}$ foi adicionada lentamente à solução de ferro, sob agitação, até atingir o pH 11 para obter as nanopartículas de magnetita. O precipitado foi lavado com água destilada, seco à temperatura ambiente e moído.²⁴ O preto obtido apresentou magnetismo e foi denominado MG. Para a preparação do compósito, MG foi ressuspensa em água destilada e adicionou-se lentamente ZC sob agitação. A quantidade de ZC foi ajustada para obter-se a razão em massa de zeólita:óxido de ferro de 3:1, 2:1 e 1:1. Os produtos foram lavados com água destilada, secos na estufa a 50°C e moídos. Os produtos finais estavam na forma de um pó fino de cor marrom, apresentavam magnetismo e foram denominados ZM1, ZM2 e ZM3 para a razão 3:1, 2:1 e 1:1, respectivamente.

Caracterização dos materiais

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram obtidas utilizando-se o microscópio eletrônico de varredura Philips XL-30. Utilizou-se um espectrofotômetro Nexus 670 FTIR da Thermo Nicolet para análise por espectroscopia de absorção na região do infravermelho. As amostras foram dispersas em KBr e prensadas na forma de pastilhas. Os difratogramas de raios-X dos compostos foram obtidos em um difratômetro da Rigaku utilizando radiação $\text{CuK}\alpha 1$ ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), a 40 kV e 20 mA . Utilizou-se o método do pó para a análise das amostras. A área específica BET foi determinada pelo equipamento BET Surface Area Analyser, versão 3.11, Quanta-Chrome Corporation, Nova 1200. Primeiramente, a amostra foi degaseificada por 12 h no banho de areia a 150°C para retirada de voláteis e gases interferentes, em seguida, houve adsorção de nitrogênio para garantir a atmosfera inerte, finalmente, a determinação foi feita por meio da adsorção e dessorção de nitrogênio nas amostras em condições de vácuo de $0,1 \text{ mm Hg}$. Medidas de magnetização foram obtidas, à temperatura ambiente, em um campo magnético de até 15 kOe , utilizando um magnetômetro de amostra vibrante, marca Princeton Applied Research, modelo 4500.

Estudos sobre a remoção de íons metálicos

Os testes de equilíbrio de adsorção de Zn^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} sobre os adsorventes foram realizados por processo descontínuo. Um grama do adsorvente foi colocado em contato com 100 mL de solução de determinado íon metálico com concentração conhecida sob agitação (120 rpm) a $25 \pm 2^\circ\text{C}$ por um período de 24 h. Após o tempo de contato, o frasco contendo a suspensão foi colocado sobre um ímã e deixado em repouso por 1 h para realizar a separação magnética sólido-líquido. O sobrenadante foi retirado por uma pipeta automática e a concentração do íon metálico nesta solução foi determinada por titulação complexiométrica com EDTA. O tempo de equilíbrio das isotermas foi determinado a partir de estudos cinéticos.¹⁸ A concentração dos íons metálicos estava na faixa de $262\text{-}1658 \text{ mg L}^{-1}$. Todos os experimentos foram realizados em duplicata obtendo-se um desvio padrão máximo de 3%.

A quantidade de adsorbato adsorvida em equilíbrio com a concentração de adsorbato em solução (q_e em mg g^{-1}) foi calculada conforme a Equação 1:

$$q_e = \frac{V(C_o - C_e)}{M} \quad (1)$$

onde V (L) é o volume da solução de íon metálico, C_o (mg L^{-1}) é a concentração inicial da solução de íon metálico, C_e (mg L^{-1}) é a concentração final da solução de íon metálico em equilíbrio e M (g) é a massa de zeólita.

Os dados da isoterma de equilíbrio de adsorção foram ajustados utilizando as isotermas de Langmuir e Freundlich. A expressão linear de Langmuir é representada pela Equação 2:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q_o b} + \frac{C_e}{Q_o} \quad (2)$$

onde Q_o (mg g^{-1}) e b (L mg^{-1}) são constantes relacionadas com a capacidade de adsorção máxima e a energia de adsorção, respectivamente. O modelo de Freundlich pode ser representado pela expressão linear da Equação 3:

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (3)$$

onde K_f [$(\text{mg g}^{-1})(\text{L mg}^{-1})^{1/n}$] e n são constantes relacionadas com a capacidade de adsorção e a intensidade de adsorção, respectivamente.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização dos materiais

As micrografias das amostras ZC e ZM2 são apresentadas na Figura 1. Os dois materiais caracterizam-se como aglomerados de partículas esféricas irregulares com forma esponjosa e de tamanhos variados menores do que $1 \mu\text{m}$. Os adsorventes não apresentaram diferenças significativas quanto à morfologia.

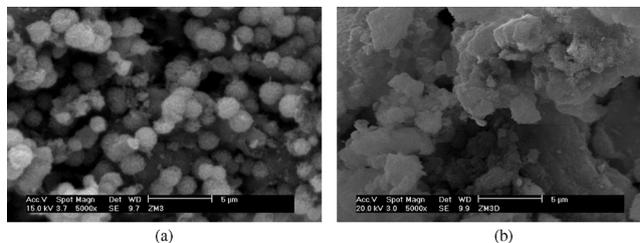


Figura 1. Imagens de MEV de: (a) amostra ZC; (b) compósito ZM2

Os resultados da espectroscopia no infravermelho são apresentados na Figura 2. No espectro do ZM2 observaram-se as bandas da ligação Fe-O em 561 e 631 cm^{-1} características de $\text{Fe}_3\text{O}_4/\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.^{25,26} As mesmas bandas estão ausentes no ZC, que não contém a magnetita/maghemita. As bandas observadas em 3431 e 1642 cm^{-1} foram atribuídas às vibrações de moléculas de água livres ou adsorvidas. As bandas em 992 e $459/457 \text{ cm}^{-1}$ foram atribuídas aos óxidos de alumínio e silício, respectivamente.

A análise de DRX da amostra ZC (Figura 3) mostra picos correspondentes à zeólita tipo sodalita (JCPDS 020-0495), hidroxisodalita (JCPDS 011-0401) e silicato de sódio e alumínio hidratado (JCPDS 31-1271). Quartzo (JCPDS 001-0649) e mulita (JCPDS 002-0430) são provenientes das cinzas que não reagiram no tratamento hidrotérmico e fazem parte do material zeolítico. O material MG apresentou um DRX característico da estrutura cúbica de face centrada que pode ser relacionada à presença de magnetita (ICDD-01-086-1345) e de maghemita (ICDD-00-039-1346). Os dois óxidos de ferro apresentam picos de difração muito próximos sendo impossível distingui-los separadamente. A amostra ZM2 apresentou os picos correspondentes à magnetita e à maghemita e os mesmos encontrados na ZC.

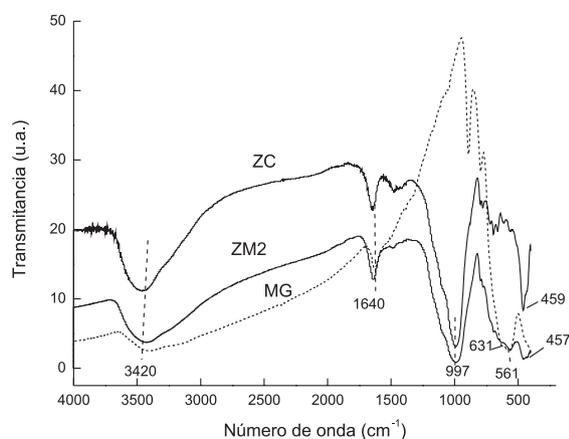


Figura 2. Espectros na região de infravermelho da amostra MG, do compósito ZM2 e da amostra ZC

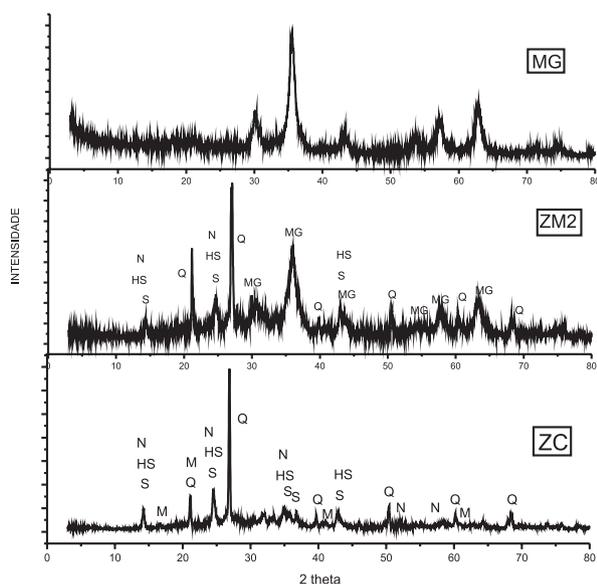


Figura 3. Difratogramas de raios-X da amostra MG, compósito ZM2 e amostra ZC. H = hidroxissodalita; S = sodalita; MG = magnetita; Q = quartzo; M = mulita

Por meio da Equação de Scherr,²⁷ estimou-se que o tamanho dos cristallitos das partículas de magnetita e das partículas do compósito zeolítico ZM2 eram 8 e 6 nm, respectivamente. Nessa ordem de grandeza de tamanho manifesta-se a propriedade superparamagnética ímpar das nanopartículas de magnetita. O superparamagnetismo é uma propriedade exclusivamente de nanopartículas magnéticas observada pela ausência de histerese na curva de magnetização do compósito ZM2 (Figura 4).

Os valores determinados para a área superficial BET foram 78 e 53 m^2/g para o compósito magnético ZM2 e para a zeólita de cinzas de carvão ZC, respectivamente. Este fato está relacionado provavelmente à textura porosa do óxido de ferro presente no compósito, que contribuiu com um aumento da microporosidade do material, e indica que partículas altamente dispersas de óxido de ferro estão na superfície da zeólita. Não houve bloqueio de microporos na estrutura cristalina da zeólita. O mesmo ocorreu na síntese do compósito bentonita-óxido de ferro.¹⁰

Adsorção de íons metálicos

As isotermas de adsorção dos íons metálicos sobre o compósito ZM2 são apresentadas na Figura 5. As isotermas de sistemas líquido/sólido podem ser classificadas de acordo com suas formas que são

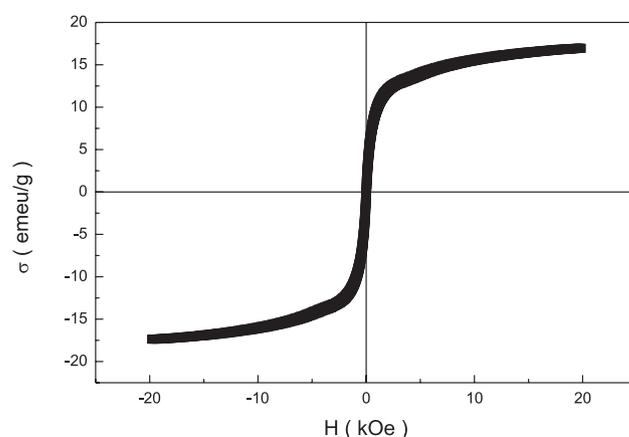


Figura 4. Curva de magnetização sem histerese do compósito ZM2

determinadas pelo mecanismo de adsorção e, portanto, esta classificação pode ser usada para o diagnóstico da natureza da adsorção.²⁸ As isotermas de todos os íons apresentaram um comportamento concordante com o Tipo L2, no qual a afinidade de adsorção aumenta com o aumento da concentração do adsorbato até a saturação.²⁸

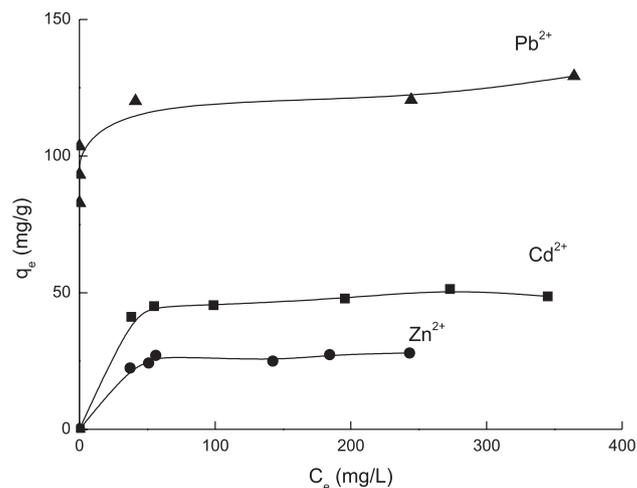


Figura 5. Isotermas de adsorção de Zn^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} sobre o compósito ZM2 ($T = 25 \pm 2$ °C)

Os dados de equilíbrio de adsorção foram ajustados pelos modelos de Langmuir e Freundlich, segundo as Equações 2 e 3, respectivamente. Os resultados para a linearização de Freundlich (não mostrados) não foram satisfatórios ($R < 0,9$) e apenas para o modelo de Langmuir os resultados obtidos mostraram-se adequados (Tabela 1).

Tabela 1. Constantes de Langmuir para a adsorção de Zn^{2+} , Cd^{2+} e Pb^{2+} sobre o compósito ZM2

Adsorbato	Langmuir Q_0 ($mg\ g^{-1}$)	b ($L\ mg^{-1}$)	R
Zn^{2+}	28,6	0,108	0,9979
Cd^{2+}	50,8	0,114	0,9987
Pb^{2+}	127	0,657	0,9992

Q_0 = constante relacionada com a capacidade de adsorção máxima; b = constante relacionada com a energia de adsorção; R = coeficiente de correlação

A capacidade de adsorção máxima decresceu na seguinte sequência: $Pb^{2+} > Cd^{2+} > Zn^{2+}$. A ordem de seletividade do compósito pelos

íons metálicos refletiu uma combinação de menor energia livre de hidratação com o menor tamanho do raio iônico hidratado.^{29,30} Dados relatados em artigo de literatura mostraram valores de capacidade de adsorção máxima das zeólitas naturais de 0,04-5,5 mg g⁻¹ para Zn²⁺, 1,2-137 mg g⁻¹ para Cd²⁺ e 1,6-175 mg g⁻¹ para Pb²⁺.³¹ Portanto, o ZM2 apresentou uma capacidade de adsorção para os íons Cd²⁺ e Pb²⁺ comparável às zeólitas naturais. Já com relação aos íons Zn²⁺, apresentou uma capacidade de adsorção quatro vezes maior do que das zeólitas naturais.

A Figura 6 mostra uma comparação das isotermas de adsorção do Zn²⁺ utilizando os compósitos magnéticos ZM1, ZM2 e ZM3, os quais contêm diferentes quantidades de óxido de ferro e a isoterma da zeólita de cinzas de carvão ZC.

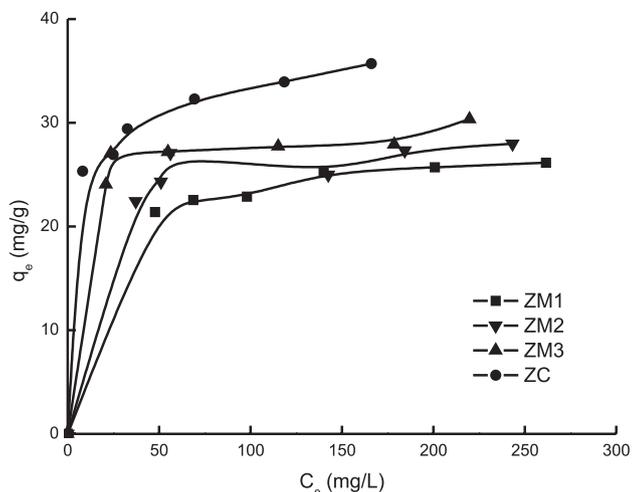


Figura 6. Isotermas de adsorção de Zn²⁺ sobre os compósitos zeólita:óxido de ferro e sobre a zeólita ZC ($T = 25 \pm 2$ °C)

A capacidade de adsorção máxima decresceu na seguinte sequência: zeólita ZC > compósito ZM3 > compósito ZM2 > compósito ZM1. O principal motivo desta redução na capacidade de adsorção do compósito magnético é devido ao bloqueio parcial dos sítios ativos da zeólita pelo óxido de ferro, porque já foi constatado que espécies de ferro podem substituir o alumínio na síntese de um compósito.³²

CONCLUSÃO

Os compósitos zeolíticos magnéticos foram preparados a partir de uma combinação de zeólita sintetizada a partir de cinzas de carvão com nanopartículas de magnetita. As análises de DRX e IV sugeriram que a fase magnética formada no compósito foi a magnetita com pequenas quantidades de maghemita corroborada pela coloração marrom escuro apresentada pelo ZM2. Os dados de adsorção se ajustaram ao modelo de isoterma de Langmuir. As capacidades de adsorção dos íons estudados sobre o compósito zeólita:óxido de ferro 2:1 estavam na faixa de 28,5-127 mg g⁻¹. Os resultados indicaram boas perspectivas na aplicação da zeólita magnética sintetizada a partir de um resíduo poluente como um adsorvente alternativo para remoção de íons metálicos Zn²⁺, Cd²⁺ e Pb²⁺ no tratamento de efluentes.

AGRADECIMENTOS

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq pelo apoio financeiro e à Carbonífera do Cambuí Ltda., Figueira - PR pelo fornecimento de amostras de cinzas de carvão.

REFERÊNCIAS

- Booker, N. A.; Keir, D.; Priestley, A. J.; Ritchie, C. B.; Sudarmana, D. L.; Woods, M. A.; *Water Sci. Technol.* **1991**, *123*, 1703.
- Sing, K. S.; *Technol. Profile* **1994**, *21*, 60.
- Safarik, I.; Safarikova, M.; Buricova, V.; *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1995**, *60*, 144.
- Yamaura, M.; Camilo, R. L.; Felinto, M. C. F. C.; *J. Alloys Compd.* **2002**, *344*, 152.
- Oliveira, L. C. A.; Petkowicz, D. I.; Smaniotto, A.; Pergher, S. B. C.; *Water Res.* **2004**, *38*, 3699.
- Yamaura, M.; Costa, C. H.; Yamamura, A. P. G.; *Resumos da International Nuclear Atlantic Conference*, Santos, Brazil, 2007.
- Stopa, L. C. B.; Yamaura, M.; *Resumos da International Nuclear Atlantic Conference*, Santos, Brazil, 2009.
- Oliveira, L. C. A.; Rios, R. V. R. A.; Fabris, J. D.; Garg, V.; Sapag, K.; Lago, R. M.; *Carbon* **2002**, *40*, 2177.
- Pergher, S. B. C.; Oliveira, L. C. A.; Smaniotto, A.; Petkowicz, D. I.; *Quim. Nova* **2005**, *28*, 751.
- Oliveira, L. C. A.; Rios, R. V. R. A.; Fabris, J. D.; Sapag, K.; Garg, V. K.; Lago, R. M.; *Appl. Clay Sci.* **2003**, *22*, 169.
- Machado, L. C. R.; Lima, F. W. J.; Paniago, R.; Ardisson, J. D.; Sapag, K.; Lago, R. M.; *Appl. Clay Sci.* **2006**, *31*, 207.
- Peng, X.; Luan, Z.; Zhang, H.; *Chemosphere* **2006**, *63*, 300.
- Conceição, L.; Pergher, S. B. C.; Moro, C. C.; Oliveira, L. C. A.; *Quim. Nova* **2007**, *30*, 1077.
- Gonçalves, M.; Oliveira, L. C. A.; Guerreiro, M. C.; *Quim. Nova* **2008**, *31*, 518.
- Yang, N.; Zhu, S.; Zhang, D.; Xu, S.; *Mater. Lett.* **2008**, *62*, 645.
- Yamamura, A. P. G.; *Dissertação de Mestrado*, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Brasil, 2009.
- Depoi, F. S.; Pozebon, D.; Kalkreuth, W. D.; *Int. J. Coal Geol.* **2008**, *76*, 227.
- Fungaro, D. A.; Izidoro, J. C.; *Revista Brasil. Cien. Ambientais* **2008**, *10*, 9.
- Kumar, R.; Kumar, S.; Mehrotra, S. P.; *Resour. Conserv. Recycl.* **2007**, *52*, 157.
- Querol, X.; Moreno, N.; Umaña, J. C.; Alastuey A.; Hernández, E.; Lopez-Soler A.; Plana, F.; *Int. J. Coal Geol.* **2002**, *50*, 413.
- Rayalu, S. S.; Bansiwai, A. K.; Meshram, S. U.; Labhsetwar, N.; Devotta, S.; *Catal. Sur. Asia* **2006**, *10*, 74.
- Fungaro, D. A.; Bruno, M.; Grosche, L. C.; *Desalination and Water Treatment* **2009**, *2*, 231.
- Fungaro, D. A.; Bruno, M.; *Quim. Nova* **2009**, *32*, 955.
- Yamaura, M.; Camilo, R. L.; Sampaio, L. C.; Macêdo, M. A.; Nakamura, M.; Toma, H. E.; *J. Magn. Mater.* **2004**, *279*, 210.
- Bueno, W. A.; *Manual de Espectroscopia Vibracional*, McGraw-Hill: São Paulo, 1989.
- Yamaura, M.; Fungaro, D. A.; Carvalho, T. E. M.; *18º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais*, Porto de Galinhas, Brasil, 2008, CD-ROM.
- Cullity, B. D.; *Elements of X-ray Diffraction*, 2nd ed.; Addison-Wesley: Reading, 1978.
- Giles, C. H.; MacEwan, T. H.; Nakhwa, S. N.; Smith, D.; *J. Chem. Soc. London* **1960**, 3973.
- Sherry, H. W. Em *Ion exchange*; Manisky, J. A; ed.; Marcel Dekker: New York, 1969, cap. 2.
- Ouki, S. K.; Kavannagh, M.; *Waste Manage. Res.* **1997**, *15*, 383.
- Bailey, S. E.; Olin, T. J.; Bricka, R. M.; Adrian, D. D.; *Water Res.* **1999**, *33*, 2469.
- Mohamed, M. M.; Goma, N. S.; El-Moselhy, M.; Eissa, N. A.; *J. Colloid Interface Sci.* **2003**, *259*, 331.